

⑪公開特許公報(A)

昭54-53002

⑫Int. Cl.²

G 03 F 7/02

B 41 N 3/00

識別記号

1 0 2

⑬日本分類

116 A 41

116 A 424

庁内整理番号

7267-2H

7267-2H

⑭公開 昭和54年(1979)4月26日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮改良されたオフセット印刷板用修正液

⑯特 願 昭52-118766

⑰出 願 昭52(1977)10月3日

⑱発 明 者 椿井靖雄

長岡京市開田一丁目6番6号

三菱製紙株式会社京都工場内

同

千賀孝雄

長岡京市開田一丁目6番6号

三菱製紙株式会社京都工場内

⑲発 明 者 近藤敏郎

長岡京市開田一丁目6番6号

三菱製紙株式会社京都工場内

⑳出 願 人 三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目6

番2号

㉑代 理 人 野田栄三

明 細 書

1. 発明の名称

改良されたオフセット印刷板用修正液

2. 特許請求の範囲

1) 銀画像を印刷インキ受感性として利用する

オフセット印刷板の画像修正液において、分子構造中に少なくとも1つの金属銀に対して親和性をもつ基と少なくとも1つの親水性基とを有する多官能基ポリマー化合物を含むことを特徴とする改良されたオフセット印刷板用修正液

2) 金属銀に対して親和性をもつ基がメルカプト基及びメルカプト基を生成する基から選ばれた少なくとも1つである特許請求の範囲第1項記載の修正液

3) 親水性基としてポリエチレンオキサイド単位を有する多官能基ポリマー化合物である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の修正液

4) 親水性基として水酸基、カルボキシル基、

スルホン酸基の少なくとも1つを有するポリマーを用いた特許請求の範囲第1項又は第2項記載の修正液

5) 多官能基ポリマー化合物と粒子径1~15μmの微粒子粉末を組合せた特許請求の範囲第1~4項いずれか記載の修正液。

3. 発明の詳細な説明

本発明は銀画像をインキ受感性として利用するオフセット印刷板において該オフセット印刷板上に形成された銀画像の不必要な部分を親水性に変換させることにより、インキ受感性を消去するオフセット印刷板用画像修正液に関するものであり、更に詳しくは写真的に又は物理的な方法で形成されたオフセット印刷板上の銀画像の不要な部分を印刷工程における任意の段階で適宜、特定の処理液により表面を拭拭処理することによって特に印刷特性、基材等何ら支障をきたすことなく完全に親水化し、インキ受感性をなくすことに關するものである。通常、印刷分野においてこのような処理を「修正」と

又、修正操作に使用する処置液のことは「修正」の試みがなされた。例えば銀画像上に親水性の液体を塗布するときは「親水液」と呼ぶことにする。

金属板にゴム、ラテックス、ゼラチンとあるいはにする。

一般に、複製原法で製造された印刷原版では、他の親水性ポリマーもしくは顔料などを定着剤として用いておき、生じる歪正の必要な箇所としては、複写オリジに用いる方法に又は消ゴム、ナイフなどを用いて、必要に応じて、フィルム中に既に存在するもの、露光の際に生じる歪正の後面像を力学的に排除する方法、あるいは重なり部分のものを、露光の際及びその他の不均一な画像処理過程により、クロム酸塩、赤血塩などの酸化剤と亜硫酸塩、亜硫酸水素塩などの還元剤とを含む、いわゆる後面像の漂白定着剤を含むものなどがある。

すなわち、たとへば、複写オリジナル中に不要な組成成分を除去して当該画像部の金属膜を除去するといった必要工程は、必要ない。また、必要のない画像が存在していたり、塵埃および汚物除去を要する方法などである。しかしながら上記の方法で修正して得た複製品は、粒子、損傷または他の汚れが存在していたり、あるいは完全に修正することが困難であつたり、印刷物に於ける汚れが修正されて、あるいは各種の原稿をはり合せて作った原稿を複製機中に再び製造性画像が露出したり、ホログラムなど保存を要しなくてはならないオリジナルとして使用する場合、露出時において、他の弊害をもたらしたり、又処置に時間がかかると修正する必要がある。この場合、影が写し出されたりする。良好な印刷物を得るために、作業効率を低下させたり、あるいは修正版を必要とする。これはこれらの個所はいずれも製版、印刷の段階で修正されなければならない。一般的に言って修正操作は不可欠のものであり製版、印刷の工程の任意の段階で必要な修正が可能であることが望ましい。

銀画像をインキ受感性として利用するオフセ

そのような背景から、本出願人は、特願昭47-119921号

-22496 号(特公昭 51-15761 号)にか
 いて、メルカプト又はチオン基と親水性基(例え
 ば、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基な
 ど)とを同一分子内に有する化合物から成る修
 正液あるいは特願昭 49-95957 号(特願昭 51-
 -21901 号)にかいて、前記化合物に微粒子粉
 末を加えた修正液を提案した。このいずれの修
 正液とも前述した従来技術の欠点を殆んど解決
 した優れたものであり、確實に、かつ殆んど瞬
 間的な反応で銀画像を親水化することが可能で
 あった。

しかしながら、いずれの修正薬も優れた性能を有しているにも拘らず、多くの実験、試験から、欠点をも有していることがわかってきた。それは、すなわちメルカプト化合物特有の悪臭が著しいことであり、また溶解しないしは人体の腐蝕性であり、それらに基づく取扱ひ易さ、作業性の低下から実用的でないことであつた。

従って、本発明の目的は、前記の欠点を改良し、かつ迅速・完全に画像修正が可能で、多数

次の印刷に於いても再び修正部が露出することなく、また長期間の保存中にも修正特性の衰化のない修正直を提供することにある。

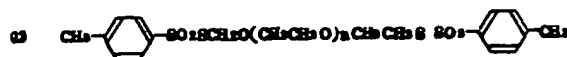
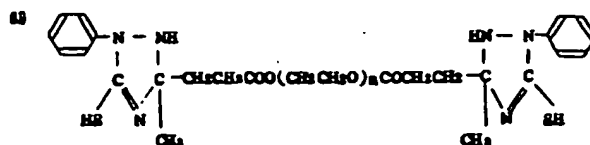
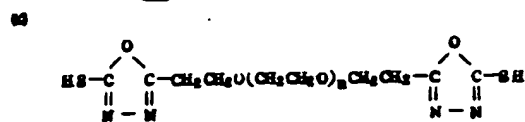
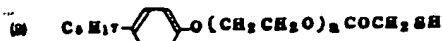
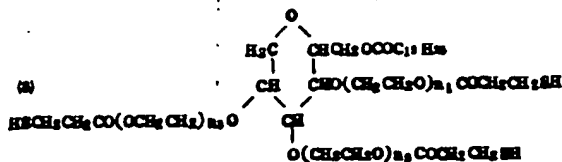
本発明のその他の目的及び特徴は、以下の説明及び図面を参照し、本発明の明から自ずと理解されよう。

本発明者等は、分子構造中に少なくとも1つの金属銀に対して親和性をもつ基と少なくとも1つの親水性基（例えば、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基など）とを有する多官能親ポリマー化合物を含む液で修正部分を処理することによって、上記の目的を完全に遂行できることを見出した。

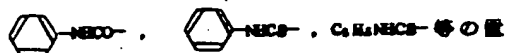
該多官能環ポリマー化合物としては、種々のものが使用できるが最も好ましいものは、分子構造中にメルカプト基もしくはメルカプト基を生成する基とポリエチレンオキサイド単位とを本質的に有する化合物であり、具体的には以下のような化合物を挙げることができる。

但し、 n 、 n_1 、 n_2 は 4 以上の整数を表わす。

- (1) $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$
 (2) $\text{HSCH}_2\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{COCH}_2\text{SH}$
 (3) $\text{HS}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SH}$
 (4) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$
 (5) $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$
 (6) $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$
 $\text{HECH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n1}$
 $\text{N}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$
 (7) $\text{HSCH}_2\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n1}(\text{CH}_2\text{CHO})_{n2}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n3}\text{COCH}_2\text{SH}$



メルカプト基を生成することの出来る基とは
 ジスルフィドを始めとして、導入したメルカプ
 ト基が例えば $\text{CH}_2\text{CO}-$, $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-$,
 $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCO}-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NECO}-$,



換基で置換されており、修正液中（例えば、アルカリ性条件下）或いは修正すべき金属板表面でメルカプト基を解離生成することができる基を意味する。また、修正液の条件により、解離することができる場合においても、金属板に強固な吸着力を有するものであれば、本発明にとっては有効な化合物ということができる。

前記例示化合物中の n , n_1 , n_2 は、原料のポリエチレングリコールの平均重合度によって決められるのであるが、制限されることなく使用することができ、4~120あるいはそれ以上の整数を示す。しかし、本発明者等の実験によれば、印刷板の種類、印刷条件などによって異なるが、概して4~80の範囲が実用的であり、特に好ましくは、6~50の範囲である。これは本発明を限定するものではない。

これらの化合物は、ハロゲン化銀感光材料の構成要素中に含有せしめて、現像性を向上させることが特開昭51-62723号明細書において知られているものである。又、その合成法

も前記明細書に開示されている通り、例えば、ポリエチレンオキサイド単位を有する化合物を原料として下記の如き方法により容易に得ることができる。原料として使用することができるポリエチレンオキサイド単位を有する化合物としては、任意のものをを用いることができるが、代表的なものとしては、例えば米国特許第1970575号、同第2205021号、同第2240472号、同第2400532号、同第2423549号、同第2441389号明細書、特公昭42-25883号、同43-5451号、同45-4130号、同45-15822号公報などに記載されているものを挙げることができる。ポリエチレンオキサイド単位を有する化合物にメルカプト基を導入する方法としては、例えば

- (1) メルカプト基を有するカルボン酸、例えば
 テオグリコール酸、 β -メルカプトプロピオン酸、テオサリテル酸などでエステル化する、
 (2) ポリエチレンオキサイド鎖の末端をポート
 ルエンスルホン酸などでスルホン酸エステル

としてから水酸化ナトリウムでメルカプト基とする、などが簡便であり、さらに

(13) アクリロニトリルを末端に附加後、カルボン酸エステルからヒドラジットに導き、J. chem. Soc., 1952 4811-4817 に記載の方法でメルカプト置換し、4-オキサジアゾール環とする、

(14) ケトンあるいはアルデヒド基を有する基を末端基に導入し、Bull. Chem. Soc. Japan, 46(7) 2215-18(1973) に記載の方法でメルカプト置換トリアジン環とする、など異項環を導入することも可能である。

その他の多官能基ポリマー化合物としては、例えば「ポバール(高分子化学刊行会・平林清著・昭和27年)」第75~77頁に記載されているポリビニルアルコール(PVA)とチオグリコール酸のエステル化合物の如く、ポリビニルアルコールとメルカプト基またはチオン基を有する各種有機酸とのエステル化合物も有効である。

上記の有機酸としては、チオグリコール酸、

α -メルカプトプロピオン酸、 β -メルカプトプロピオン酸、 α -メルカプト酪酸、 β -メルカプト酪酸、 γ -メルカプト酪酸、ビス(メルカプトメチル)酪酸、 α -メルカプトカブロン酸、システインなどのメルカプトアルキルカルボン酸およびその誘導体、2-メルカプトエチルスルホン酸、メルカプトプロピルスルホン酸、2,3-ジメルカプトプロピルスルホン酸などのメルカプトアルキルスルホン酸、更に芳香環又は異項環を含む化合物も有効であり、たとえば γ -メルカプト安息香酸、 γ -メルカプトベンゼンスルホン酸、2-メルカプトベンズ、イミダゾール-5-スルホン酸、2-メルカプトベンズチアゾール-5-スルホン酸、1-メチルベンズチアゾール-5-スルホン酸-2-チオン、2-メルカプトベンズオキサゾール-5-スルホン酸などがある。

さらに、2-メルカプトエタノール、 α -チオグリセリンなどのヒドロキシメルカプタンも有用である。

また、メチルビニルエーテルと無水マレイン酸の共重合物(DAI社の商品名「Gantres AM」)にチオグリセロールをエステル化したものの他、本発明に於いては、親水性を有するポリマーが金属銀に対する親和性をもつ基(好ましくはメルカプト基又はチオン基)を有している種々のポリマー化合物を包含する。

これら本発明に係る多官能基ポリマー化合物の実用上の濃度範囲は0.01~10重量%で十分であり、特に好ましくは、0.05~5重量%の濃度範囲である。この適用濃度範囲は、本発明を何ら制限するものではないが、本発明の修正液の優秀性を立証する1つの要因であって、例えば特公昭51-15761号及び特開昭51-21901号に記載されている化合物から成る修正液に比べて、本発明に係る化合物自身によって墨具および容器、人体の腐蝕性が改良された結果、作業性が著しく向上したのは勿論、かつ実際の使用に当っては約 $\frac{1}{10}$ ~ $\frac{1}{100}$ の少量で、同等以上の修正能力を有するのである。また、本発明の修正

液は、保存安定性にも優れており、更に、特公昭51-15761号記載の化合物、例えばチオグリコール酸などに比べて、修正すべき金属銀画像部に適用した後、印刷するまでの時間をより長くしても、安定に修正効果が維持されるという特徴をも有する。

本発明の実施において、特に好ましい濃度例は、分子構造中に少なくとも1つの金属銀に対して親和性をもつ基と少なくとも1つの親水性基とを有する多官能基ポリマー化合物および特開昭51-21901号に記載されている粒子径1~15 μ の微粒子粉末(例えば、シリカ粉末、タレイ、炭酸カルシウム、ライススターチ等)から成る修正液である。これら微粒子粉末の修正液中での実質上有効な量は、2~50重量%の範囲である。

更に本発明の修正液はその他の要素として、次に示す要素を含んでいても良い。例えば、インキ皮膜の溶解除去を促進するための有機溶媒で好ましくは、水と親和性のもの、例えばメタノ

ール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、アセトン、ジメチルホルムアミドなどが適当である。

又、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、グリセリン等の液を粘着にする為の要素、又、色素、有機あるいは無機の顔料など液を着色させる為の要素として含むことができるが、これらは必須の要素ではない。

本発明による修正版は、ゼラチンもしくは他のポリマー基質上に形成された銀画像、ゼラチン、ヘロゲン化銀乳剤層上に形成された銀画像あるいは銀水処理を施したプラスチック又は金属板上に形成された銀画像を利用してなるオフセット印刷版の画像修正版としても有効であることはいうまでもない。

以下実施例に基づき、本発明を具体的に記述する。

実施例1

ポリエチレンテレフタレートフィルム(100μ)ベースをゼラチン、ニトロセルロース及びペラ

クロールフェノールを主成分とする公知の水溶液で下引処理後、この上に次の組成で調製された上塗液を塗布し乾燥させて、オフセット印刷版を得た。

0.2%硝酸銀水溶液	10cc
1%臭化カリウム水溶液	1cc
2%ホルマリソ液	10cc
0.05%規定水酸化ナトリウム水溶液	100cc
水で全量を200ccにする。	

これをあらかじめ公知の方法で銀鍍箔転写の原理により、感光ネガソートの陰画像とともにアルカリ還元剤溶液(転写現像液)にて密着処理し、オフセット印刷版上に陽画像を得た。そして修正剤として、下記第1表に示す化合物及び量を用い、各々を水で総量1μとする修正版を調製して、上記オフセット印刷版の修正すべき画像部を、脱脂綿にしみ込ませた後修正版で拭き処理した。

第 1 表

修正版	修正剤	量(μ/L)	備考
■1	例示化合物(Ⅲ)($\bar{n}=10$)	1.0	本発明
■2	・ (Ⅱ)($\bar{n}=30$)	1.0	・
■3	・ (Ⅱ)($\bar{n}=80$)	1.0	・
■4	・ (Ⅲ)($\bar{n}=10$)	1.0	・
■5	・ (Ⅲ)($\bar{n}=10$)	1.0	・
■6	チオグリコール酸	1.0	本発明外

かかるオフセット印刷版を印刷機に装填後、次の組成の液(銀画像現像液)を、たとえば脱脂綿に浸みこませて拭くなどの方法により版面に均しく与える。

5-メルカプト-4-アセチド-5-	
ニ-ヘプタール-1, 2, 4-トリアゾ-	
ル	35g
イソプロパノール	150mL
水	250mL

その後、直ちに印刷をすると、本発明の修正版■1、2、4および5は3000枚以上、■3は2000枚以上も修正部分の印刷インキによる汚

れがなく、地肌の美しい印刷物を得た。

本発明外の修正版■6は、500枚で修正部分の印刷インキによる汚れが発生した。

又、本発明の修正版は、悪臭も殆んど感じられず、作業能率を一段と向上させ、ステンレス容器の腐蝕も認められなかった。

実施例2

155g/Lのポリエチレン被覆紙をコロナ放電加工した後、カーボンブラックを含むゼラチン液を塗布し、更にその上にオルト増感された高コントラストのヘロゲン化銀乳剤を塗布した。この乳剤層は、硝酸銀としてのヘロゲン化銀量で平方メートル当たり15g、ゼラチン15gより基本的に構成されて居り、硬化剤としてホルマリソ及びジメチロール尿素を含有していた。

感成光性ヘロゲン化銀乳剤含有写真材料を40℃で5日間加温後下記の方法よりなる硬化ベラジウムゾルを塗布して、平板印刷材料を作った。

▲液

塩化パラジウム	5g	95%アクリルアミド	10-Aモル
塩化ソーダ	40ml	N-ビニルイミダゾール	Aモル
水	1000ml	水	480g
塩化ソーダ	8.6g	硝酸でPH-5.4±0.1に調整	
水	1000ml	イソプロピルアルコール	100g
合成ポリマー	1.0g	(Aは1.0より小さい任意の量)	
ヘイドロキノン	2000g	過硫酸アンモニウム	4.6g
10%サポニン	40ml	水	5500g

A液とB液とを撹拌しながら混合し、50分後に純水製造用に作られたイオン交換樹脂(18-12CB、18A-400)の入ったカラムの中を通し、C液を加えて全量を水で40Lとする。

上記C液中の合成ポリマーは、以下の合成法により得られたイミダゾール基2モル%、アミド基85モル%、カルボキシル基15モル%を含む平均重合度1000の合成ポリマーを使用した。

第1液

第1液を、70℃に保たれた第2液中に撹拌しながら50分間浸漬し、更に、60分間浸漬して、重合反応を完結させる。次に6規定の苛性ソーダ溶液(第3液)を加えて、70℃で9.0分間加水分解を行なった後、硝酸を加えて中性とし、冷却した溶液をメタノール58キログラム中に加えて析出した合成樹脂を濾別し、乾燥する。

上記の処方に於いて、N-ビニルイミダゾール

の量を調節することによって、その官能基含量を変化することができる。又、イソプロピルアルコールの量で、平均の重合度を調節し得る。例えば、モノマー1モルに対し、イソプロピルアルコール1モルで、平均重合度約500のものが、又、イソプロピルアルコール0.5モルでは、平均重合度約1000のものが得られる。第3液の苛性ソーダで、アミド基を加水分解し、カルボキシル基を導入せしめ得る。

該平板印刷材料を像に従って露光した後、下記処方の転写現像液に50℃で50秒間浸漬し、転写現像を行ない、引き続いて、下記処方よりなる停止液中に、50秒間(25℃)浸漬し、スライズして余分な液を除き、材料を大気条件下に乾燥した。

転写現像液

水	1500ml
水酸化ナトリウム	20g
亜硫酸ナトリウム	100g
ヘイドロキノン	12g

1-フェニル-3-ピラゾリドン	1g
チオ硫酸ナトリウム	10g
チオシアン酸カリウム	5g
臭化カリウム	5g
水を加えて全量を2Lとする。	

停止液

水	2L
クエン酸	10g
クエン酸ナトリウム	55g

かくして得られた印刷板を、オフセット印刷機エー・ビー・ディクタ350CD(A・B・D)ek350CD(商品名)に装着し、処方(B)なる液で版面を拭いた後印刷を行なった。印刷量は22℃、湿度60%であった。

(B)

水	400ml
クエン酸	1g
クエン酸ナトリウム	3.5g
2-メルカプト-5-ヘプテル-1,5,	
5オキサジアゾール	0.5g
エチレングリコール	50ml

修正液としては通常の水を使用し、又、印刷インキ

として大日本インキ製Fグロス墨とFグロス

付着剤とを使用した。Fグロス付着剤は本発明に

至る以前の当該オフセット印刷板に対し、ヨゴレが

出たものの一つであった。

50枚の印刷後、印刷機を停機し、修正すべき

画像部上を下記の修正液で、第2表の修正剤及

び微粒子粉末を用いて軽く摩擦して修正した。

修正液

修正剤

アルギン酸ナトリウム

ポリエチレングリコール-400

リードダイオキスカレフトGT

(大日本インキ製 商品名)

微粒子粉末

水

XF

10g

0.5g

200ml

YF

100ml

修正液	修正剤	量(0)	微粒子粉末	量(0)	備考
7	例示化合物U (E=10)	0.5	サイロイド(7A)	5	本発明
8	例示化合物W (E=20)	0.5	サイロイド(7A)	5	本発明
9	例示化合物X (E=60)	0.5	サイロイド(7A)	5	本発明
10	例示化合物Y (E=10)	0.5	クレイ (15A)	5	本発明
11	PVAとチオグリコール酸のエステル化合物	0.5	サイロイド(7A)	5	本発明
12	α-メルカプトプロピオン酸	0.5	サイロイド(7A)	5	本発明外

・富士ダビソン社製シリカ粉末(商品名サイロイド 5018)を用いた。

その後、印刷を再開したところ、本発明の修正液7~11は5000枚以上も印刷インキによる汚れがなく、地肌の美しい印刷物を得た。

12の修正液は約1000枚を越えたと修正部分の印刷インキによる汚れが発生した。

実施例3:

実施例2の平板印刷材料および修正液7~12を用いて試験した。但し、親水化液(E)を

施し、50枚印刷した後修正液で画像部を修正したが、直ちに印刷を再開することなく、一昼夜放置した。その後、印刷を開始したところ修正液12は修正能力が低下しており、修正部分の印刷インキによる汚れが発生したが修正液7~11は、依然として修正能力を維持しており、美しい印刷物を多数枚得ることができた。

一昼夜放置した本発明の修正液7~11のステンレス容器も腐蝕されることなく、また印刷中に悪臭も殆んど感じられなかった。

実施例4

実施例2の修正液11の修正剤を、メチルビニルエーテル・無水マレイン酸共重合物(Quantag AM)とチオグリセロールのエステル化合物、または、セルロース酢酸エステルとチオグリコール酸の反応物に代えて、他は実施例2と全く同様に試験した結果、いずれも修正液11と同様な結果を得ることができた。